

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-333440

(43)Date of publication of application : 17.12.1996

(51)Int.Cl.

C08G 59/30
C08G 18/58
C08G 59/40
C09D163/00
C09D163/00
C09D175/04

(21)Application number : 07-140530

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 07.06.1995

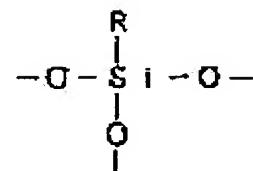
(72)Inventor : OOKA MASATAKA
KOMAZAKI SHIGERU

(54) CURABLE LIQUID RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a curable liquid resin composition which can give a cured product excellent in the retention of gloss, the retention of water repellency and durability such as scratch resistance upon car wash by mixing a carboxylic polymer (A) with an epoxy polysiloxane (B) and a compound (C) containing a functional group reactive with an active-hydrogen-containing group.

CONSTITUTION: The component A contains at least two carboxyl groups in the molecule, and its examples include acrylic polymers, fluorolefin polymers, polyester resins and alkyd resins. The component B is a branched compound containing at least two epoxy groups in the molecule, having structural units represented by the formula (wherein R is a monovalent organic group) and having below about 0.6 Si-bonded hydroxyl group and/or hydrolyzable group on the average per molecule. Examples of the component C (except the component B) include polyepoxy compounds, polyisocyanate compounds, blocked polyisocyanate compounds and amino resins.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-333440

(43)公開日 平成8年(1996)12月17日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 59/30	NHR		C 08 G 59/30	NHR
18/58	NEK		18/58	NEK
59/40	NJM		59/40	NJM
C 09 D 163/00	PJD		C 09 D 163/00	PJD
	PKC			PKC

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-140530	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成7年(1995)6月7日	(72)発明者	大岡 正隆 奈良県奈良市登美ヶ丘6-11-4
		(72)発明者	駒崎 茂 大阪府和泉市いぶき野3-2-7-502
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 液状硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 とりわけ、耐洗車傷性などにも優れるし、しかも、曝露時の光沢保持性(耐候性)ならびに撥水性保持性などといった、いわゆる耐久性などにも優れるというものであり、特徴的には、非常に高度の耐久性を有するという、極めて実用性の高いものである。

【構成】 カルボキシル基またはアミノ基を有する重合体に、エポキシ基を有する特定のポリシロキサンと、活性水素と反応し得る官能基を有する化合物とを配合した形のクリヤー塗料を、“トップコート”として用いるというようにした形の、こうした諸成分を含有することから成る、液状硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

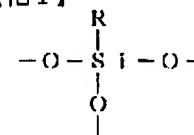
【請求項1】カルボキシル基を有する重合体(A)と、一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するポリシロキサン(B)と、活性水素を有する基と反応する官能基を有する化合物であって、上記ポリシロキサン(B)を除く化合物(C)とを含有することを特徴とする、液状硬化性樹脂組成物。

【請求項2】アミノ基を有する重合体(D)と、一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するポリシロキサン(B)と、活性水素を有する基と反応する官能基を有する化合物であって、上記ポリシロキサン(B)を除く化合物(C)とを含有することを特徴とする、液状硬化性樹脂組成物。

【請求項3】一分子中に、それぞれ、カルボキシル基とアミノ基とを併せ有する重合体(E)と、一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するポリシロキサン(B)と、活性水素を有する基と反応する官能基を有する化合物であって、上記ポリシロキサン(B)を除く化合物(C)とを含有することを特徴とする、液状硬化性樹脂組成物。

【請求項4】前記した、一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するポリシロキサン(B)が、次のような一般式[I]で示される構造単位を有し、しかも、一分子中に含まれる、珪素原子に結合した、水酸基および/または加水分解性基が、平均で、約0.6個未満なる、分岐状の化合物である、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【化1】



[I]

〔ただし、Rは1価の有機基を表わすものとし、しかも、3個の酸素原子は、それぞれ、珪素原子に結合しているものとする。〕

【請求項5】前記したカルボキシル基を有する重合体(A)がビニル系重合体である、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】前記したアミノ基を有する重合体(D)がビニル系重合体である、請求項2に記載の組成物。

【請求項7】前記したカルボキシル基とアミノ基とを併せ有する重合体(E)がビニル系重合体である、請求項3に記載の組成物。

【請求項8】前記したビニル系重合体がアクリル系重合体である、請求項5～7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】前記したビニル系重合体がフルオロオレフィン系重合体である、請求項5～7のいずれかに記載の組成物。

【請求項10】前記した、活性水素を有する基と反応

する官能基を有する化合物であって、上記ポリシロキサン(B)を除く化合物(C)中に含まれる活性水素を有する基と反応する官能基が、エポキシ基、シクロカーボネート基、イソシアネート基、ブロックされたイソシアネート基、ヒドロキシメチルアミノ基、アルコキシメチルアミノ基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種のものである、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項11】前記した化合物(C)が、ポリエポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物およびアミノ樹脂からなる群より選ばれる、少なくとも1種のものである、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項12】前記した、重合体(A)が水酸基をも有するものである、請求項1に記載の組成物。

【請求項13】前記した、重合体(D)が水酸基をも有するものである、請求項2に記載の組成物。

【請求項14】前記した、重合体(E)が水酸基をも有するものである、請求項3に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規にして有用なる液状硬化性樹脂組成物に関する。さらに詳細には、本発明は、カルボキシル基またはアミノ基という、特定の基を有する重合体と、特定のエポキシ基を有するポリシロキサンと、活性水素を有する基と反応する官能基を有する化合物とを、必須の皮膜形成成分として含有する、とりわけ、耐久性などに優れる硬化物を形成する、液状の硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】そして、本発明のこうした硬化性樹脂組成物は、特に、塗料用として、あるいは、接着剤またはシーリング剤などとして、種々の分野において、利用され、適用されるというものである。

【0003】

【従来の技術】これまでにも、耐久性に優れる硬化物を形成するという硬化性樹脂組成物としては、塗料分野を中心、水酸基、カルボキシル基またはアミノ基の如き、いわゆる官能基を有する、アクリル系重合体、ポリエステル樹脂あるいはアルキド樹脂の如き、ベース・ポリマー成分に、アミノ樹脂、ポリイソシアネート樹脂またはエポキシ樹脂などのような、いわゆる硬化剤を配合した形のものが、幅広く、使用されては来ている。

【0004】しかしながら、かかる配合物から得られる硬化物は、曝露時の光沢保持性や、撥水性保持性などの、いわゆる耐久性などに劣っており、高度の耐久性が必要とされるような用途には、実質的に、使用できない、という問題がある。

【0005】また、自動車のトップコート用としては、高度の耐洗車傷性も求められているけれども、満足し得るというようなものが、未だに、得られてはいないという状況にある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来技術に従う限りは、どうしても、高度の耐久性などを有するといった、極めて実用性の高い硬化性樹脂組成物を得るということが出来なく、とりわけ、曝露時の光沢保持性、撥水性保持性ないしは耐洗車傷性などにおいて、高度の耐久性などを与えるという、斬新にして、かつ、極めて実用性の高い硬化性樹脂組成物の登場が、切に、望まれている。

【0007】このために、本発明者らは、こうした高度の耐久性などを有する硬化物を形成することの出来る、硬化性樹脂組成物を求めて、就中、液状の硬化性樹脂組成物を求めて、鋭意、研究を開始した。

【0008】したがって、本発明が解決しようとする課題は、とりわけ、高度の耐久性などを有する硬化物を形成することが出来るという、極めて実用性の高い、硬化性樹脂組成物を、就中、極めて実用性の高い、液状の硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、こうした現状に鑑み、そして、上述したような発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、カルボキシル基および/またはアミノ基を有する重合体と、エポキシ基を有する特定のポリシロキサンと、活性水素を有する基と反応する官能基を有する化合物とから成る液状の硬化性樹脂組成物は、光沢保持性、撥水性保持性ならびに耐洗車傷性などの、いわゆる耐久性などに優れるという硬化物を与えるということを見出し、上述した課題を、見事に、解決することが出来るということを確信するに及んで、ここに、本発明を完成させるに到った。

【0010】【構成】

【0011】すなわち、本発明は、基本的には、分子中に、必須の官能基としてのカルボキシル基を有する重合体(A)、一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するポリシロキサン(B)と、活性水素を有する基と反応する官能基を有する化合物であって、此のポリシロキサン(B)を除く化合物(C)とを含有することから成る、とりわけ、耐久性などに優れた硬化物を与えることの出来る、極めて実用性の高い硬化性樹脂組成物を提供しようとするものであるし、

【0012】また、分子中に、必須の官能基としてのアミノ基を有する重合体(D)と、一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するポリシロキサン(B)と、活性水素を有する基と反応する基を有する化合物であって、此のポリシロキサン(B)を除く化合物(C)とを含有することから成る、液状の硬化性樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0013】さらに、本発明は、一分子中に、必須の官能基としての、それぞれ、カルボキシル基とアミノ基を

併せ有する重合体(E)と、一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するポリシロキサン(B)と、活性水素を有する基と反応する基を有する化合物を含有する化合物であって、此のポリシロキサン(B)を除く化合物(C)とを含有することから成る、液状の硬化性樹脂組成物をも提供しようとするものである。

【0014】ここにおいて、まず、本発明において使用される、前記したカルボキシル基を有する重合体(A)とは、必須の官能基としての、一分子当たり、少なくとも2個のカルボキシル基を有する重合体を指称するものである。

【0015】かかる重合体(A)として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル系重合体、フルオロオレフィン系重合体、ビニルエステル系重合体または芳香族ビニル系重合体の如き、各種のビニル系重合体；あるいはポリエステル樹脂、アルキド樹脂またはポリウレタン系樹脂などである。

【0016】これらのうちでも特に好ましいものとしては、アクリル系重合体、フルオロオレフィン系重合体、20 ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などが挙げられる。

【0017】かかるカルボキシル基含有重合体(A)のうちの、カルボキシル基含有ビニル系重合体を調製するには、たとえば、(i)カルボキシル基を有するビニル系単量体を単独重合せしめるか、あるいは該カルボキシル基含有ビニル系単量体と、これらの単量体と共に重合可能なるその他のビニル系単量体とを共重合せしめるという方法、

【0018】(ii) 予め、調製しておいた、必須の官能基としての水酸基を有するビニル系重合体に、多価カルボン酸の無水物を付加せしめるという方法などのよう30 な、公知慣用の種々の方法を適用することが出来るけれども、(i)の方法によるのが、最も簡便である。

【0019】こうした上記(i)なる方法に従って調製する際に使用し得るカルボキシル基含有ビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイイン酸またはフマル酸の如き、各種の不飽和カルボン酸類；

【0020】イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、マレイイン酸モノメチル、マレイイン酸モノブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノブチルの如き不飽和ジカルボン酸類と、飽和1価アルコール類とのモノエステル類(ハーフエステル類)；

【0021】アジピン酸モノビニルまたはコハク酸モノビニルの如き、各種の飽和ジカルボン酸からの種々のモノビニルエステル類；あるいは、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水フタル酸または無水トリメリット酸の如き、各種の飽和ポリカルボン酸の無水物類と、後掲する如き、各種の水酸基含有ビニル系単量体類との付加反応

生成物などである。

【0022】前掲したようなカルボキシル基含有ビニル系単量体と共に重合可能なるその他のビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートもしくはラウリル(メタ)アクリレートの如き、C₁～C₂₂なるアルキル基を有する、各種のアルキル(メタ)アクリレート類；

【0023】シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートもしくはイソボルニル(メタ)アクリレートの如き、各種の脂環式アルキル(メタ)アクリレート類；ベンジル(メタ)アクリレートもしくはフェネチル(メタ)アクリレートの如き、各種のアラルキル(メタ)アクリレート類；

【0024】クロトン酸メチルもしくはクロトン酸エチルの如き、各種のクロトン酸のアルキルエステル類；ジメチルマレート、ジブチルマレート、ジメチルフマレート、ジブチルフマレート、ジメチルイタコネートもしくはジブチルイタコネートの如き、各種の不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステル類；

【0025】ステレン、p-tert-ブチルスチレン、α-メチルスチレンもしくはビニルトルエンの如き、各種の芳香族ビニル単量体類；N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドもしくはN, N-ジエチル(メタ)アクリルアミドの如き、各種のN, N-ジ置換(メタ)アクリルアミド類；(メタ)アクリロニトリルもしくはクロロノニトリルの如き、各種のシアノ基含有単量体類；

【0026】2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルもしくは2-ヒドロキシエチルアリルエーテルの如き水酸基含有単量体類；

【0027】フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンの如き、各種のハロオレフィン類；エチレン、プロピレン、イソブチレンもしくは1-ブテンの如き、各種のα-オレフィン類；

【0028】または酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルもしくはC₁～C₁₀なる分岐したアルキル基を有するバーサティック酸ビニルの如き、各種のカルボン酸ビニルエステル類などであり、さらには、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルもしくはシクロヘキシルビニルエーテルの如き、各種のアルキル-ないしはシクロアルキ

ルビニルエーテル類などである。

【0029】以上に掲げられたような種々の単量体類を用いて、当該カルボキシル基含有ビニル系(共)重合体(A)を調製するには、溶液重合法、非水分散重合法または塊状重合法などの如き、公知慣用の種々の重合法を適用することが出来るが、それらのうちでも、特に、有機溶剤中の溶液ラジカル重合法または非水分散ラジカル重合法によるのが簡便である。

【0030】溶液ラジカル重合法を適用する際に使用される重合開始剤としては、公知慣用の種々の化合物を使用することが出来るが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)もしくは2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)の如き、各種のアゾ化合物類；

【0031】tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイドもしくはジイソプロピルパーオキシカーボネートの如き、各種の過酸化物類などである。

【0032】また、有機溶剤としては、公知慣用の種々の化合物を使用することが出来るけれども、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、i-ブロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、tert-ブタノール、アミルアルコール、i-アミルアルコールもしくはtert-アミルアルコールの如き、各種のアルコール類；

【0033】エチルセロソルブもしくはブチルセロソルブの如きグリコールエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチルもしくは酢酸i-ブチルの如き、各種のエステル類；エチルセロソルブアセテートもしくはブチルセロソルブアセテートの如き、各種のエーテルエステル類；

【0034】ベンゼン、トルエンもしくはキレンの如き、各種の芳香族炭化水素類；n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、n-デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンもしくは1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの如き、各種の脂肪族系ないしは脂環式系の炭化水素類；

【0035】さらには、アセトン、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトンの如き、各種のケトン系溶剤類などであり、これらの溶剤類は、単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

【0036】以上に掲げたような、それぞれ、単量体

類、重合開始剤および有機溶剤を使用して、公知慣用の溶液ラジカル重合法を適用することにより、目的とするカルボキシル基含有ビニル系重合体(A)を調製することが出来る。

【0037】また、非分散ラジカル重合法に従って、此のカルボキシル基含有ビニル系重合体(A)を調製するには、前掲したような種々の溶剤類のうち、脂肪族系ないしは脂環式系の炭化水素類を、必須の溶剤成分として使用し、かかる脂肪族系ないしは脂環式系炭化水素類に溶解するような、公知慣用の分散安定化用の、各種重合体の存在下に、前掲したような種々の単量体を、ラジカル重合せしめるというようにすればよい。

【0038】かくして得られる、当該カルボキシル基含有ビニル系重合体(A)中に導入されるべきカルボキシル基の量はとしては、当該ビニル系重合体(A)の固形分1,000グラム当たり、約0.1～約7モルなる範囲内が適切であり、好ましくは、0.2～6モルなる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、0.3～4モルなる範囲内が適切である。

【0039】約0.1モル未満の場合には、どうしても、硬化性などに劣るようになり、ひいては、得られる硬化物の耐久性なども低下するようになるし、一方、約7モルを超えて余りに多くなる場合には、どうしても、エポキシ基を有するポリシロキサンとの相溶性が低くなったり、硬化物の耐水性ならびに耐薬品性などが低下するようにもなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0040】また、当該ビニル系重合体(A)の数平均分子量としては、大約300～大約100,000なる範囲内が、好ましくは、600～50,000なる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、600～30,000なる範囲内が適切である。

【0041】約300未満の場合には、どうしても、硬化性や、硬化物の機械的強度などが劣るようになるし、一方、約100,000を超えて余りに高くなる場合には、どうしても、得られる組成物の不揮発分が著しく低くなるし、ひいては、塗装作業性などにも劣るようになるので、いずれの場合も好ましくない。

【0042】次に、本発明において用いる、上記したカルボキシル基を有するポリエステル樹脂(A)を調製するには、公知慣用の種々の、多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分とを使用して、さらに、必要により、脂肪酸以外の1価カルボン酸成分をも使用して、公知慣用の種々の方法に従って行うようにすればよい。

【0043】また、本発明において用いる、上記したカルボキシル基を有するアルキド樹脂(A)を調製するには、公知慣用の種々の、多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分とに加えて、脂肪酸ないしは油脂類などのような、いわゆる油成分を使用して、さらに、必要により、脂肪酸以外の1価カルボン酸成分をも使用して、公知慣用の方法に従って行うようにすればよい。

【0044】当該カルボキシル基含有ポリエステル樹脂あるいはアルキド樹脂を調製する際に使用される、こうした多価カルボン酸成分として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ヘキサヒドロフタル酸もしくは4-メチルヘキサヒドロフタル酸などのようなものではあるが、さらには、これらの酸無水物ないしはメチルエステルの如き、種々の反応性誘導体をも使用することが出来る。

10 【0045】脂肪酸以外の1価カルボン酸として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、安息香酸またはp-tert-ブチル安息香酸などによって代表されるような、種々の化合物などである。

【0046】また、多価アルコール成分として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールもしくはジグリセリンなどであり、

20 【0047】さらには、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、バーサティック酸モノグリシジルエステルもしくはビスフェノール・グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の如き、各種のエポキシ化合物も、多価アルコールの反応性誘導体として使用することが出来る。

【0048】さらに、当該アルキド樹脂を調製する際に使用される油成分として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、サフラン油、亜麻仁油、桐油、大豆油、綿実油、ひまし油もしくはトール油の如き、種々の油類などであり、こうした油類に加えて、

30 【0049】かかる油類より誘導される、それぞれ、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リノレイン酸、エレオステアリン酸、リシノール酸もしくはパルミチン酸の如き、各種の脂肪酸類をも使用することが出来る。

【0050】前掲したような種々の原料から、必須の官能基としてのカルボキシル基を有する、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂を調製するには、溶剤の不存在下における縮合法、あるいは溶剤の存在下における脱水縮合法などのような、公知慣用の種々の方法を適用することが出来る。

【0051】このようにして調製される、カルボキシル基含有の、それぞれ、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂あるいはポリウレタン樹脂などの、ビニル系重合体以外の重合体(A)の数平均分子量としては、大約300～大約30,000なる範囲内が、好ましくは、500～20,000なる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、500～10,000なる範囲内が適切である。

【0052】約300未満の場合には、どうしても、硬化物の機械的強度などが劣るようになるし、一方、約3

0,000を超えて余りに高くなる場合には、どうしても、重合体中のカルボキシル基の含有量が低くなるために、硬化性などが著しく低くなるし、ひいては、塗装作業性などにも劣るようになるので、いずれの場合も好ましくない。

【0053】本発明において使用される、必須の官能基としてのアミノ基を有する、前記した重合体(D)とは、1級アミノ基、2級アミノ基および3級アミノ基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種のアミノ基を、一分子当たり、少なくとも2個有するような重合体を指称するものである。

【0054】かかるアミノ基含有重合体(D)として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル系重合体、フルオロオレフィン系重合体、ビニルエステル系重合体もしくは芳香族ビニル系重合体の如き、各種のビニル系重合体などをはじめ、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂もしくはポリウレタン系樹脂などである。

【0055】これらのうちでも特に好ましいものとしては、アクリル系重合体、フルオロオレフィン系重合体、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などが挙げられる。

【0056】当該重合体(D)のうち、1級アミノ基または2級アミノ基を有するビニル系重合体を調製するには、(i i i) 予め調製したエポキシ基含有ビニル系重合体に、アンモニアまたはメチルアミン、エチルアミンもしくはn-プロピルアミンの如き、各種の1級アミン類を反応せしめるという方法。

【0057】(i v) 予め調製したカルボキシル基含有ビニル系重合体に、エチレンイミンもしくはプロピレンイミンの如き、各種のアルキレンイミン類；またはN-メチルエチレンイミンもしくはN-メチルプロピレンイミンの如き、各種のN-置換アルキレンイミン類などを付加せしめるという方法などのよう、公知慣用の種々の方法に従うようにすればよい。

【0058】上記(i i i)なる方法に従って、必須の官能基としての、1級アミノ基ないしは2級アミノ基を有するビニル系重合体を調製する際に用いられるエポキシ基含有ビニル系重合体は、たとえば、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルビニルエーテルもしくはアリルグリシジルエーテルの如き、各種のエポキシ基含有ビニル系単量体を単独重合せしめるか、

【0059】あるいは前掲したようなカルボキシル基含有ビニル系重合体を調製する際に使用される、共重合可能なるその他の単量体類と共重合せしめるようすればよい。そして、かくして得られるエポキシ基含有ビニル系重合体と、アンモニアまたは1級アミン類との反応によって、1級アミノ基ないしは2級アミノ基を有するビニル系重合体を調製するには、たとえば、米国特許第4,545,521号および米国特許第4,785,054号明細書に記載されているような方法によればよ

い。

【0060】前記(i v)なる方法に従って、1級アミノ基ないしは2級アミノ基を有するビニル系重合体を調製するには、前述のようにして調製したカルボキシル基含有ビニル系重合体に、たとえば、特開平4-277574号公報に開示されているような方法に従って、アルキレンイミン類またはN-置換アルキレンイミン類を附加せしめるようすればよい。

【0061】当該アミノ基含有重合体(D)のうち、必須の官能基としての3級アミノ基を有するビニル系重合体を調製するには、(v) 予め、前述のようにして調製したエポキシ基含有ビニル系重合体に、ジメチルアミン、ジエチルアミンもしくはジ-n-プロピルアミンの如き、各種の2級アミン類を反応せしめるというような方法であるとか、

【0062】(v i) 3級アミノ基を有するビニル系単量体を単独重合したり、共重合可能なるその他のビニル系単量体と共重合せしめるというような方法であるとか、あるいは(v i i) 予め調製したカルボン酸無水基含有ビニル系重合体などに、活性水素を有する基と3級アミノ基とを併有する化合物を反応せしめるというような方法などのよう、

【0063】公知慣用の種々の方法を適用することが出来るが、これらのうちでも、(v i) または(v i i)なる方法によるのが簡便であるし、そして、上記(v i i)なる方法によって、3級アミノ基含有ビニル系重合体(D)を調製するには、たとえば、特開昭60-188407号公報に開示されているような方法に従うようにすればよい。

【0064】上記(v i)なる方法に従って、3級アミノ基含有ビニル系重合体(D)を調製する際に用いられる、3級アミノ基含有ビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジ-n-プロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、4-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレートもしくはN-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エチルモルホリンの如き、各種の3級アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル類；

【0065】N-(2-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ジ-n-プロピルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド、N-(4-ジメチルアミノ)ブチル(メタ)アクリルアミドもしくはN-[2-(メタ)アクリルアミド]エチルモルホリンの如き、3級アミノ基含有(メタ)アクリルアミド類；

【0066】N-(2-ジメチルアミノ)エチルクロト

ン酸アミド、N-(2-ジエチルアミノ)エチルクロトン酸アミド、N-(2-ジ-*n*-プロピルアミノ)エチルクロトン酸アミド、N-(3-ジメチルアミノ)プロピルクロトン酸アミドもしくはN-(4-ジメチルアミノ)ブチルクロトン酸アミドの如き、各種の3級アミノ基含有クロトン酸アミド類；

【0067】2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、2-ジエチルアミノエチルビニルエーテル、3-ジメチルアミノプロピルビニルエーテルもしくは4-ジメチルアミノブチルビニルエーテルの如き、各種の3級アミノ基含有ビニルエーテル類などである。

【0068】かかる3級アミノ基含有ビニル系単量体を使用して、3級アミノ基含有ビニル系重合体を調製するには、前述したようなカルボキシル基含有ビニル系重合体を調製する場合と同様の方法で以て、これらの各種のビニル系単量体の1種または2種以上の混合物を、ラジカル重合せしめたり、これらの各種の単量体と、それと共重合可能なるその他のビニル系単量体との混合物を、ラジカル共重合せしめるというようにすればよい。

【0069】そして、その際に用いられる、該共重合可能なるその他のビニル系単量体としては、前掲した如き、カルボキシル基含有ビニル系重合体(A)を調製する際に使用されるような、種々の化合物を挙げることが出来る。

【0070】かくして得られる、該アミノ基含有ビニル系重合体(D)中に導入されるべきアミノ基の量としては、当該ビニル系重合体(D)の固形分1,000グラム当たり、約0.1～約7モルなる範囲内が、好ましくは、0.2～6モルなる範囲内が適切であるし、一層好ましくは、0.3～4モルなる範囲内が適切である。

【0071】約0.1モル未満の場合には、どうしても、硬化性などに劣るようになり、ひいては、得られる硬化物の耐久性なども低下する処となるし、一方、約7モルを超えて余りに多くなる場合には、どうしても、エポキシ基含有ポリシロキサンとの相溶性が低くなったりするし、ひいては、硬化物の耐水性ならびに耐薬品性などが低下するようになるので、いずれの場合も好ましくない。

【0072】また、当該ビニル系重合体(D)の数平均分子量としては、大約300～大約100,000なる範囲内が、好ましくは、600～50,000なる範囲内が適切であるし、一層好ましくは、600～30,000なる範囲内が適切である。

【0073】約300未満の場合には、どうしても、硬化性や硬化物の機械的強度などが劣るようになるし、一方、約100,000を超えて余りに高くなる場合には、どうしても、得られる組成物の不揮発分が著しく低くなつて、塗装作業性などにも劣るようになるので、いずれの場合も好ましくない。

【0074】当該ビニル系重合体(D)中に導入される

べき、アミノ基の種別としては、とりわけ、耐候性ならびに紫外線による黄変性などの面からも、特に、3級アミノ基の利用が望ましい。

【0075】また、アミノ基含有重合体(D)のうち、1級ないしは2級アミノ基を有する、ポリエステル樹脂あるいはアルキド樹脂を調製するには、(viii)前述のようにして調製された、カルボキシル基含有の、ポリエステル樹脂あるいはアルキド樹脂と、前述したようなアミノ基含有ビニル系重合体を調製する際に使用される、アルキレンイミン類またはN-置換アルキレンイミン類とを反応せしめるという方法によくすればよい。

【0076】さらに、アミノ基含有重合体(D)のうち、3級アミノ基を有する、ポリエステル樹脂あるいはアルキド樹脂を調製するには、たとえば、(ix)前掲したような各種の原料類を用いて、公知慣用の種々の方法で以て調製された形の、水酸基を有する、ポリエステル樹脂あるいはアルキド樹脂に、

【0077】此の水酸基に対して、イソシアネート基が過剰となるようにして、ジイソシアネート化合物を反応せしめ、次いで、イソシアネート基と反応する活性水素基ならびに3級アミノ基とを併有する化合物を反応せしめるという方法であるとか、あるいは、

【0078】(x)水酸基を有する、ポリエステル樹脂あるいはアルキド樹脂に対して、予め調製された、イソシアネート基と反応する活性水素基ならびに3級アミノ基とを併有する化合物と、ジイソシアネート化合物との付加物であつて、イソシアネート基を有する化合物を反応せしめるという方法などの、公知慣用の種々の方法を適用することが出来る。

【0079】上記(ix)なる方法を適用する際に用いられるジイソシアネート化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエン-2,4-ジイソシアネート、トルエン-2,6-ジイソシアネート、

【0080】ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、水添ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートもしくは水添キシリレンジイソシアネートの如き、それぞれ、脂肪族、芳香族ないしは脂環式の、各種の化合物などである。

【0081】上記(ix)なる方法を適用する際に用いられる、イソシアネート基と反応する活性水素基と3級アミノ基とを併有する化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、2-ジメチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノプロパンノールもしくは2-ヒドロキシプロピルジメチルアミンの如き、各種の水酸基含有3級アミン類や、

【0082】N,N-ジメチルエチレンジアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミンもしくはN-(2-アミノエチル)モルホリンの如き、各種の1級アミノ基含有

3級アミン類などである。

【0083】このようにして調製される、アミノ基を有する、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂あるいはポリウレタン樹脂などのような、ビニル系重合体以外の重合体(D)の数平均分子量としては、大約300～大約30,000なる範囲内が、好ましくは、500～20,000なる範囲内が適切であるし、一層好ましくは、500～10,000なる範囲内が適切である。

【0084】約300未満の場合には、どうしても、硬化物の機械的強度などが劣るようになるし、一方、約30,000を超えて余りに高くなる場合には、どうしても、重合体中のアミノ基の含有量が低くなるために、硬化性などが著しく低下するようになるし、ひいては、塗装作業性などにも劣るようになるので、いずれの場合も好ましくない。

【0085】当該ビニル系重合体以外の重合体(D)中に導入されるべき、アミノ基の種別としては、とりわけ、耐候性ならびに紫外線による黄変性などの面からも、特に、3級アミノ基の利用が望ましい。

【0086】次に、本発明において用いられる、必須の官能基としての、それぞれ、カルボキシル基とアミノ基とを併有する、前記した重合体(E)とは、1級アミノ基、2級アミノ基および3級アミノ基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種のアミノ基とカルボキシル基とを併有し、しかも、アミノ基とカルボキシル基とを合計して、一分子当たり、少なくとも2個を有するというような形の重合体を指称するものである。

【0087】かかる重合体(E)として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル系重合体、フルオロオレフィン系重合体、ビニルエステル系重合体もしくは芳香族ビニル系重合体の如き、各種のビニル系重合体をはじめ、さらには、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂またはポリウレタン系樹脂などである。

【0088】これらのうちでも特に好ましいものとしては、アクリル系重合体、フルオロオレフィン系重合体、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などが挙げられる。

【0089】当該重合体(E)のうち、1級アミノ基ないしは2級アミノ基とカルボキシル基とを併有するビニル系重合体を調製するには、たとえば、前記(iv)なる方法において、カルボキシル基含有ビニル系重合体に対して、前掲したようなアルキレンイミン類またはN-置換アルキレンイミン類を、カルボキシル基が過剰となるような比率で以て、付加せしめるというようにすればよい。

【0090】当該重合体(E)のうち、3級アミノ基とカルボキシル基とを併有するビニル系重合体を調製するには、前掲したようなカルボキシル基含有ビニル系単量体と、3級アミノ基含有ビニル系単量体との混合物を、

【0091】あるいは前掲したような、共重合可能なる

その他のビニル系単量体と、カルボキシル基含有ビニル系単量体と、3級アミノ基含有ビニル系単量体との混合物を、前述したような種々の方法で以て、共重合せしめるというようにすればよい。

【0092】かくして得られる、カルボキシル基とアミノ基とを併せ有する当該ビニル系重合体(E)中に導入されるべき、カルボキシル基とアミノ基との合計量としては、当該ビニル系重合体(E)の固形分1,000グラム当たり、約0.1～約7モルなる範囲内が、好ましくは、0.2～6モルなる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、0.3～4モルなる範囲内が適切である。

【0093】約0.1モル未満の場合には、どうしても、硬化性などが劣るようになり、ひいては、得られる硬化物の耐久性なども低下するようになるし、一方、約7モルを超えて余りに多くなる場合には、どうしても、エポキシ基含有ポリシロキサンとの相溶性が低くなったり、さらには、硬化物の耐水性ならびに耐薬品性などが低下するようになるので、いずれの場合も好ましくない。

【0094】また、当該ビニル系重合体(E)中に導入されるべき、これらの両官能基のモル比としては、カルボキシル基：アミノ基なる比が、大約0.1：99.9～99.9：0.1なる範囲内が、好ましくは、0.2：99.8～99.8：0.2なる範囲内が適切であるし、一層好ましくは、0.3：99.7～99.7：0.3なる範囲内が適切である。

【0095】さらに、当該ビニル系重合体(E)の数平均分子量としては、大約300～大約100,000なる範囲内が、好ましくは、600～50,000なる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、600～30,000なる範囲内が適切である。

【0096】約300未満の場合には、どうしても、硬化性や、硬化物の機械的強度などが劣るようになるし、一方、約100,000を超えて余りに高くなる場合には、得られる組成物の不揮発分が著しく低下するようになるし、ひいては、塗装作業性などにも劣るようになるので、いずれの場合も好ましくない。

【0097】当該ビニル系重合体(E)中に導入されるべき、アミノ基の種別としては、とりわけ、耐候性ならびに紫外線による黄変性などの面からも、特に、3級アミノ基の利用が望ましい。

【0098】当該重合体(E)のうち、1級アミノ基ないしは2級アミノ基とカルボキシル基とを併有する、ポリエステル樹脂あるいはアルキド樹脂を調製するには、前述した(viii)なる方法において、ポリエステル樹脂あるいはアルキド樹脂中に導入されたカルボキシル基の一部分が、未反応で残るような比率で以て、アルキレンイミン類またはN-置換アルキレンイミン類を反応せしめるというようにすればよい。

【0099】当該重合体（E）のうち、3級アミノ基とカルボキシル基とを併有する、ポリエステル樹脂あるいはアルキド樹脂を調製するには、たとえば、前述した（i x）または（x）なる方法において、ポリエステル樹脂あるいはアルキド樹脂として、カルボキシル基をも有するような形のものを使用するというようにすればよい。

【0100】このようにして調製される、カルボキシル基とアミノ基とを併有する、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂あるいはポリウレタン樹脂などのような、ビニル系重合体以外の重合体（E）の数平均分子量としては、大約300～大約30,000なる範囲内が、好ましくは、500～20,000なる範囲内が適切であるし、一層好ましくは、500～10,000なる範囲内が適切である。

【0101】約300未満の場合には、どうしても、硬化物の機械的強度などが劣るようになるし、一方、約30,000を超えて余りに高くなる場合には、当該重合体中のアミノ基およびカルボキシル基の含有量が低くなるために、硬化性などが著しく低下するようになるし、ひいては、塗装作業性なども劣るようになるので、いずれの場合も好ましくない。

【0102】また、かかるビニル系重合体以外の、カルボキシル基とアミノ基とを併有する重合体（E）中に導入されるべき、カルボキシル基とアミノ基との合計量は、一分子当たり、少なくとも2個以上であり、

【0103】しかも、これらの両官能基のモル比としては、カルボキシル基：アミノ基なる比が、約0.1:9.9～約9.9:0.1なる範囲内が、好ましくは、0.2:9.8～9.8:0.2なる範囲内が適切であるし、一層好ましくは、0.3:9.7～9.7:0.3なる範囲内が適切である。

【0104】当該ビニル系重合体以外の、カルボキシル基・アミノ基併有重合体（E）中に導入されるべき、アミノ基の種別としては、とりわけ、耐候性ならびに紫外線による黄変性などの面からも、特に、3級アミノ基の利用が望ましい。

【0105】さらに、カルボキシル基含有重合体（A）、アミノ基含有重合体（D）あるいはカルボキシル基・アミノ基併有重合体（E）として、重合性不飽和二重結合（重合性二重結合）を有する、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などのような、ビニル系重合体以外の重合体の存在下に、

【0106】カルボキシル基含有ビニル系単量体および/または3級アミノ基含有ビニル系単量体を必須成分とする、種々のビニル系単量体をラジカル重合せしめることによって得られる、カルボキシル基および/または3級アミノ基を有するビニル系重合体セグメントがグラフト化された形の、ポリエステル樹脂あるいはアルキド樹脂などを使用することも出来る。

【0107】このようにして調製される重合体（A）、重合体（D）もしくは重合体（E）に、さらには、水酸基をも導入した形の、それぞれの重合体に、（C）成分としての、後掲するような、ポリイソシアネート化合物、ブロック・ポリイソシアネート化合物もしくはアミノ樹脂の如き、種々の化合物を配合せしめて得られるという、本発明の組成物からは、より高度の耐洗車傷性を有する硬化塗膜を得ることが出来る。

【0108】本発明において使用される、活性水素を有する基と反応する官能基を有する化合物であって、ポリシロキサン（B）成分を除く化合物（C）とは、それぞれ、カルボキシル基、水酸基もしくはアミノ基の如き、種々の活性水素を有する基と反応する官能基として、それぞれ、エポキシ基、シクロカーボネート基、ヒドロキシメチルアミノ基、アルコキシメチルアミノ基、オキサゾリン基、イソシアネート基、ブロックされたイソシアネート基、アジリジニル基もしくはN-（2-ヒドロキエチル）カルボン酸アミド基などのような、種々の官能基から選ばれる、少なくとも1種の官能基を、一分子当たり、少なくとも2個、有するというような化合物を指称するものである。

【0109】かかる官能基のうちでも特に好ましいものとしては、それぞれ、エポキシ基、シクロカーボネート基、ヒドロキシメチルアミノ基、アルコキシメチルアミノ基、イソシアネート基またはブロックされたイソシアネート基などが挙げられる。

【0110】このような、特に望ましい官能基を有する化合物（C）のうち、エポキシ基を有する化合物、就中、ポリエポキシ化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、エチレングリコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールブロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールまたは水添ビスフェノールAの如き、脂肪族ないしは脂環式ポリオールなどのポリグリシジルエーテル類；

【0111】ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコールもしくはポリテトラエチレングリコールの如き、ポリエーテルポリオールなどのジグリシジルエーテル類；トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのポリグリシジルエーテル；アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、プロパントリカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸もしくはトリメリット酸の如き、脂肪族ないしは芳香族ポリカルボン酸などのポリグリシジルエステル類；

【0112】ビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペートもしくは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートの如き、各種の脂環式ポリエポキシ化合物；あるいは、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、ビ

ニルシクロヘキセンオキシドもしくはグリシジルビニルエーテルの如き、各種のエポキシ基含有ビニル単量体の単独重合体類；

【0113】または上掲したような、各種のエポキシ基含有ビニル単量体を、これらと共に重合可能なる、それぞれ、(メタ)アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系またはフルオロオレフィン系ビニル単量体類などと共に重合せしめて得られる、エポキシ基含有アクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体あるいはフルオロオレフィン系共重合体の如き、種々のビニル系共重合体類などである。

【0114】かかる化合物(C)のうち、ヒドロキシメチルアミノ基もしくはアルコキシメチルアミノ基を有する化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、各種のアミノ樹脂類；

【0115】N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロールクロトン酸アミドもしくはN-アルコキシメチルクロトン酸アミドの如き、N-ヒドロキシメチルアミド基ないしはN-アルコキシメチルアミド基を有する、各種のビニル系単量体の単独重合体類；

【0116】または上掲したような各種のN-ヒドロキシメチルアミド基もしくはN-アルコキシメチルアミド基を有するビニル系単量体を、これらと共に重合可能なる、それぞれ、(メタ)アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系もまたはフルオロオレフィン系ビニル単量体類など

【0117】共重合せしめて得られる、N-ヒドロキシメチルアミド基ないしはN-アルコキシメチルアミド基を有する、アクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体あるいはフルオロオレフィン系共重合体などのよう、種々のビニル系共重合体類などである。

【0118】次いで、前記したアミノ樹脂として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、尿素もしくはグリコウリルの如き、各種のアミノ基含有化合物を、ホルムアルデヒドもしくはアセトアルデヒドの如き、各種のアルデヒド化合物と反応せしめて得られるアルキロール化合物；

【0119】あるいは斯かかるアルキロール化合物を、メタノール、エタノール、n-ブタノールもしくはi-ブタノールの如き、各種の低級アルコールと反応せしめて得られる、部分ないしは完全エーテル化物などである。

【0120】このような、特に好ましい官能基を有する化合物(C)のうち、シクロカーボネート基を有する化合物、就中、ポリシクロカーボネート化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、前掲したような各種のポリエポキシ化合物を、たとえば、触媒の存在下に、二酸化炭素と反応せしめることによって、エポキシ基をエチレンカーボネート基に変換して得られるエ

チレンカーボネート環を有するポリシクロカーボネート化合物；

【0121】あるいは2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチル(メタ)アクリレートもしくは2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチルビニルエーテルの如き、シクロカーボネート基含有ビニル単量体の単独重合体、あるいは此等のシクロカーボネート基含有ビニル単量体を、これらと共に重合可能なる、それぞれ、

10 【0122】(メタ)アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系もしくはフルオロオレフィン系ビニル単量体類などと共に重合せしめて得られる、エチレンカーボネート基含有アクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体の如き、各種のビニル系共重合体類などである。

【0123】そして、当該化合物(C)のうち、イソシアネート基を有する化合物、就中、ポリイソシアネート化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ヘキサメチレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチル-m-キシリレンジイソシアネート、1,3-ビスイソシアナートメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-ジイソシアナートシクロヘキサン、2-メチル-1,5-ジイソシアナートシクロヘキサンもしくはリジンジイソシアネートの如き、各種のジイソシアネート類；

【0124】上掲したような各種のジイソシアネート類と、各種のポリオール類とを反応せしめて得られる形のポリイソシアネート樹脂；上掲したようなポリイソシアネート類と、水とを反応せしめて得られる、ピウレット構造を有するポリイソシアネート類；あるいは上掲したような各種のジイソシアネート類を環化三量化せしめて得られる、いわゆるイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート類；

【0125】さらには、2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレート、3-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネートもしくは(メタ)アクリロイルイソシアネートの如き、イソシアネート基を有するビニル単量体の単独重合体または此等のイソシアネート基含有ビニル単量体を、これらと共に重合可能なる(メタ)アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系もしくはフルオロオレフィン系ビニル単量体類などと共に重合せしめて得られる、それぞれ、イソシアネート基含有の、アクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体などのよう、種々のビニル系共重合体類などがある。

【0126】そして、かかるポリイソシアネートのうちでは、とりわけ、耐候性などの面からも、脂肪族もしく

は脂環族ジイソシアネート化合物、それらから誘導されるような、種々のプレポリマーあるいはイソシアネート基を有するビニル系重合体の使用が、特に望ましい。

【0127】当該化合物(C)のうち、ブロックされたイソシアネート基を有する化合物、就中、ブロックポリイソシアネート化合物としては、前述したような各種のポリイソシアネート化合物を、公知慣用の種々のブロック剤と反応せしめることによって調製されるような形のものに加えて、イソシアネート基同志を環化二量化せしめることによって、ウレトジオニン構造として、ブロック化せしめた形の化合物などをも使用することが出来る。

【0128】ブロックポリイソシアネートを調製する際に使用されるブロック剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アセトンオキシムもしくはメチルエチルケトオキシムの如き、各種のオキシム化合物；

【0129】2-ピロリドン、 ϵ -カプロラクタムもしくはアセトアニリドの如き、各種のアマイド化合物；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルもしくはアセチルアセトンの如き、各種の活性メチレン化合物；

【0130】フェノールもしくはサリチル酸エステルの如き、各種のフェノール性水酸基含有化合物；あるいはメタノールもしくは乳酸エステルの如き、各種のカルビノール基含有化合物などである。

【0131】前述したような種々の化合物(C)は、それぞれ、単独使用であってもよいし、2種以上の併用であってもよいことは、勿論である。

【0132】本発明において、前述した、それぞれ、カルボキシル基含有重合体(A)と、アミノ基含有重合体(D)あるいはカルボキシル基・アミノ基併有重合体(E)とを組み合わせて使用されるべき、前記したポリシロキサン(B)としては、公知慣用の種々の化合物を使用することが出来るけれども、

【0133】硬化塗膜の耐アルカリ性などの面からは、① 分岐構造(分枝状構造)を有するポリシロキサンであって、しかも、珪素原子に結合した、水酸基および/または加水分解性基の含有量が特定量未満のもの〔以下、ポリシロキサン(PS-1)ともいう。〕であるとか、② 末端および/または側鎖にエポキシ基を有する線状のポリシロキサンであって、しかも、珪素原子に結合した、水酸基および/または加水分解性基の含有量が特定量未満のもの〔以下、ポリシロキサン(PS-2)ともいう。〕であるとか、

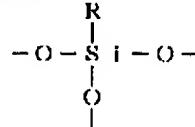
【0134】あるいは③ 環状構造のポリシロキサンであって、しかも、珪素原子に結合した、水酸基および/または加水分解性基の含有量が特定量未満のもの〔以下、ポリシロキサン(PS-3)ともいう。〕などの使用が、特に望ましい。

【0135】これらのうち、まず、上記したポリシロキサン(PS-1)の、より具体的なものとしては、一分子中に、それぞれ、下記の一般式[I]で示される構造

単位と、少なくとも2個のエポキシ基とを併せ有し、しかも、一分子中に含まれる、珪素原子に結合した、水酸基および/または加水分解性基の数が、平均で、約0.6個未満なる、特定の構造を有する、分岐状(分枝状)のポリシロキサンが、特に代表的な化合物である。

【0136】

【化2】



[I]

【0137】〔ただし、Rは1価の有機基を表わすものとし、しかも、3個の酸素原子は、それぞれ、珪素原子に結合しているものとする。〕

【0138】上掲の一般式[I]において、1価の有機基である「R」として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、n-ブチル基もしくはn-オクチル基の如き、C₁～C₈なる種々のアルキル基；

【0139】フェニル基もしくはp-トリル基の如き、各種のアリール基；または1-フェネチル基もしくは2-フェネチル基の如き、各種のアラルキル基などのような、種々のアリール基を有する基；

【0140】あるいはビニル基または3-メタアクリロイルオキシ基の如き、各種の重合性二重結合を有する基などをはじめ、さらには、3-グリシドキシプロピル基もしくは2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基の如き、各種のエポキシ基を有する基などである。

【0141】なお、ここにおいて、アリール基を有する基(アリール基含有基)とは、上述したようなアリール基と、さらに、アルキル基にアリール基が付いた形の、いわゆるアラルキル基などをも、総括して指称するものである。

【0142】当該ポリシロキサン(PS-1)中に含まれる加水分解性基とは、珪素原子に結合した、、それぞれ、アルコキシ基、ハロゲン、フェノキシ基、イソプロペニルオキシ基、アセトキシ基またはイミノオキシ基の如き、珪素原子との結合部分で以て、容易に加水分解されて、

【0143】それぞれ、アルコール、ハロゲン化水素、フェノール、アセトン、酢酸またはオキシム化合物として脱離して、珪素原子に結合した、水酸基を生じさせるような官能基を指称するものである。

【0144】そして、当該ポリシロキサン(PS-1)中に含まれる、これらの珪素原子に結合した、水酸基および/または加水分解性基の数としては、一分子平均で、約0.6個未満が、好ましくは、0.4個未満が適切であるし、さらに一層好ましくは、0.2個未満が適切である。

【0145】さらに、これらの珪素原子に結合した、水酸基および/または加水分解性基の含有量としては、当該ポリシロキサン (PS-1) の固形分の 1,000 グラム当たり、約 0.3 モル未満が、好ましくは、0.2 モル未満が適切であるし、さらに一層好ましくは、0.1 モル未満が適切である。

【0146】これらの珪素原子に結合した、水酸基および/または加水分解性基の数が、一分子平均で、約 0.6 個を超えるようになつたり、該基の含有量が、当該ポリシロキサン (PS-1) の固形分の 1,000 g 当たり、約 0.3 モルを超えるようになつたりする場合には、本発明の組成物を、一液型組成物として使用する場合において、とりわけ、貯蔵安定性が低下するようになり易く、また、硬化塗膜の、とりわけ、耐アルカリ性などが低下するようになり易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0147】このようなポリシロキサン (PS-1) は、たとえば、必須の原料成分として、トリアルコキシラン化合物もしくはトリクロロシラン化合物の如き、各種の三官能性のシラン化合物と、エポキシ基含有アルコキシラン化合物の如き、各種のエポキシ基含有シラン化合物とを使用し、

【0148】さらには、必要により、ジアルコキシラン化合物もしくはジクロロシラン化合物の如き、各種の二官能性のシラン化合物や、テトラアルコキシランもしくはテトラクロロシランの如き、各種の四官能性のシラン化合物などをも使用して、調製することが出来る。

【0149】当該ポリシロキサン (PS-1) を調製する際に用いられる、上記した三官能性のシラン化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メチルトリメトキシラン、エチルトリメトキシラン、n-ブロピルトリメトキシラン、フェニルトリメトキシラン、ビニルトリメトキシラン、

【0150】メチルトリエトキシラン、エチルトリエトキシラン、n-ブロピルトリエトキシラン、フェニルトリエトキシランもしくはビニルトリエトキシランの如き、各種のトリアルコキシラン化合物；

【0151】またはメチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、n-ブロピルトリクロロシランもしくはフェニルトリクロロシランもしくはビニルトリクロロシランの如き、各種のトリクロロシラン化合物；

【0152】あるいはメチルトリアセトキシラン、エチルトリアセトキシランもしくはフェニルトリアセトキシランの如き、各種のトリアセトキシラン化合物などである。

【0153】また、後掲する如きエポキシ基含有シラン化合物のうち、三官能性のシラン化合物も、ここで言う三官能性のシラン化合物の一つとして使用することが出来ることは、勿論である。

【0154】そして、前記エポキシ基含有シラン化合物

として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシラン、3-グリシドキシプロピルトリイソプロペニルオキシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシランの如き、各種の三官能性のシラン化合物；

【0155】または3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジイソプロペニルオキシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルエチルジエトキシランの如き、各種の二官能性のシラン化合物；

【0156】あるいは3-グリシドキシプロピルジメチルメトキシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルジイソプロペニルオキシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメチルメトキシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメチルエトキシランの如き、各種の一官能性のシラン化合物などである。

【0157】前記した二官能性のシラン化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ジメチルジメトキシラン、ジメチルジエトキシラン、ジエチルジメトキシラン、ジエチルジエトキシラン、

【0158】ジ-n-プロピルジメトキシラン、ジフェニルジメトキシラン、ジフェニルジエトキシラン、メチルフェニルジメトキシランもしくはメチルフェニルジエトキシランの如き、各種のジアルコキシラン化合物；

【0159】またはジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシランもしくはジ-n-プロピルジクロロシランの如き、各種のジクロロシラン化合物；

【0160】あるいはジメチルジアセトキシラン、ジエチルジアセトキシラン、ジ-n-プロピルジアセトキシランもしくはジフェニルジアセトキシランの如き、各種のジアセトキシラン化合物；

【0161】さらには、ヘキサメチルトリシクロシロキサンもしくはオクタメチルテトラシクロシロキサンの如き、環状の各種のポリシロキサン類などである。

【0162】前記した四官能性のシラン化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、テトラメトキシラン、テトラエトキシランもしくはテトラ-n-ブトキシランの如き、各種のテトラアルコキシラン化合物；またはテトラクロロシランもしくはテトラブロモシランの如き、各種のテトラハログノシラン化合物などである。

【0163】前掲したような、各種のシラン化合物を使用して、当該ポリシロキサン (PS-1) を調製するには、公知慣用の種々の方法を適用することが出来るが、たとえば、(xi) 三官能性のシラン化合物と、エポキシ基含有シラン化合物との混合物を加水分解縮合せしめるという方法であるとか、

【0164】(xi) 三官能性のシラン化合物を加水分解縮合させて、分岐構造 (分枝状構造) を有する、末端官能性のシラン化合物を調製したのちに、エポキシ基含有シラン化合物を反応せしめるという方法であるとか、あるいは

【0165】(xi) 三官能性のシラン化合物と、二官能性シラン化合物との混合物を加水分解縮合させて、分岐構造 (分枝状構造) を有する末端官能性のシラン化合物を調製したのちに、エポキシ基含有シラン化合物を反応せしめるという方法などの、種々の方法を適用することが出来る。

【0166】このようにして、当該ポリシロキサン (PS-1) を調製する際に、必要により、一官能性のシラン化合物を併用して、珪素原子に結合した、水酸基を、あるいは前掲したような、各種の加水分解性基を、効率的に、低減化せしめることが出来る。

【0167】かかる一官能性のシラン化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリー-*n*-ブロピルクロロシランもしくはトリフェニルクロロシランの如き、各種のモノクロロシラン類；

【0168】またはトリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシランもしくはトリフェニルエトキシシランの如き、各種のモノアルコキシシラン化合物；

【0169】あるいはトリメチルシリルアセテートもしくはトリエチルシリルアセテートの如き、各種のモノアセテート化合物；またはトリメチルシランもしくはトリエチルシランの如き、各種のヒドロシラン化合物などである。

【0170】このようにして調製される、当該ポリシロキサン (PS-1) のエポキシ当量としては、約150～約6,000なる範囲内が、好ましくは、200～4,000なる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、250～2,500なる範囲内が適切である。

【0171】エポキシ当量が約150未満である場合には、どうしても、とりわけ、耐候性などの特徴が出にくいというようになり易いし、一方、約6,000を超えて余りに大きくなる場合には、どうしても、とりわけ、硬化性などが低下するようになり易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0172】また、当該ポリシロキサン (PS-1) は、珪素原子上に、架橋用の官能基としてのエポキシ基

を有する1価の有機基と共に、アリール基やアラルキル基などのような、種々のアリール基含有基、アルキル基、置換アルキル基またはビニル基の如き、エポキシ基を有しない、1価の有機基をも有するような形の化合物ではあるけれども、

【0173】本発明の目的に合致せしめると共に、本発明の効果を発現化せしめるためには、前述した重合体 (A)、(D) あるいは (E) との相溶性、すなわち、クリヤー組成物から得られる硬化物の透明性などの面からも、あるいは下塗り塗膜との層間付着性やリコート性などの面からも、当該ポリシロキサン (PS-1) としては、特に、下掲するような形の化合物の使用が、特に望ましい。

【0174】(1) 硅素原子上の、エポキシ基含有基を除く、1価の有機基 (s) として、アリール基含有基 (s-1) とアリール基不含の基 (s-2) とを併有し、しかも、アリール基含有基 (s-1) /アリール基不含の基 (s-2) なる比率が、モル比で以て、約1/9以上となるようなものであること、

【0175】(2) 硅素原子上の、エポキシ基含有基を除く、1価の有機基 (s) として、アリール基含有基 (s-1) のみを有するというようなものであること、

【0176】(3) 硅素原子上の、エポキシ基含有基を除く、1価の有機基 (s) として、アリール基含有基 (s-1) とアリール基不含の基 (s-2) とを併有し、しかも、アリール基含有基 (s-1) /アリール基不含の基 (s-2) なる比率が、モル比で以て、約1/9未満であり、かつ、約200～約500なるエポキシ当量を有するというようなものであること、

【0177】あるいは

【0178】(4) 硅素原子上の、エポキシ基含有基を除く、1価の有機基 (s) として、アリール基不含の基 (s-2) を有するものであって、しかも、約200～約500なる範囲内のエポキシ当量を有するというようなものであること。

【0179】上掲した、それぞれ、(1)～(4) のような形の当該ポリシロキサン (PS-1) のうちでも、アリール基含有基 (s-1) およびアリール基不含の基 (s-2) としては、工業的な見地からも、それぞれ、

40 フェニル基および炭素数が1～4なるアルキル基の利用が、特に望ましい。

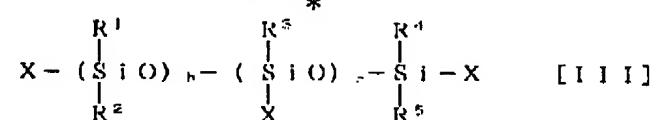
【0180】このようなエポキシ基含有ポリシロキサンとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、「D10-0」、「D7-3」、「D4-6」、「D1-9」もしくは「T7-3」〔東レ・ダウコーニング・シリコーン (株) 製の商品名〕や、「XC96-A4462」〔東芝シリコーン (株) 製の商品名〕などのようなものである。

【0181】次いで、前記した末端および/または側鎖にエポキシ基を有する、線状のポリシロキサン (PS-

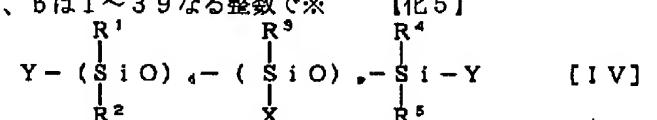
2) 中に含まれる、珪素原子に結合した、水酸基および／または加水分解性基の数としては、一分子平均で、約0.6個未満が、好ましくは、0.4個未満が適切であるし、一層好ましくは、0.2個未満が適切である。

【0182】これらの珪素原子に結合した、水酸基および／または加水分解性基数が、一分子平均で、約0.6個を超えて余りになると、硬化塗膜の、とりわけ、耐アルカリ性などが低下するようになり易くなるので、好ましくない。

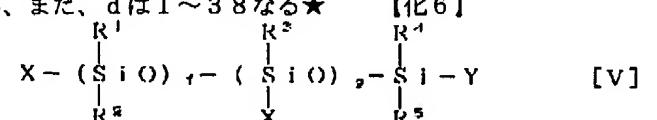
【0183】かかるポリシロキサン (PS-2) の最も好ましいものの、より具体的なものとしては、下掲の組成式【III】、【III】、【IV】または【V】で以て示されるような、珪素原子に結合した、水酸基および／または加水分解性基を、一切、有しない形の化合物などが挙げられる。



【0187】【ただし、式中のR¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は、それぞれ、同一であっても異なっていてよい、アリール基、アラルキル基または炭素数が1～4なるアルキル基を、Xはエポキシ基を有する1価の有機基を表わすものとし、また、bは1～39なる整数で】



【0189】【ただし、式中のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびYは、それぞれ、同一であっても異なっていてよい、アリール基、アラルキル基または炭素数が1～4なるアルキル基を、Xはエポキシ基を有する1価の有機基を表わすものとし、また、dは1～38なる★

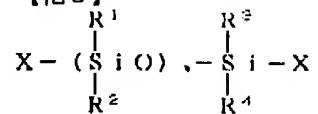


【0191】【ただし、式中のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびYは、それぞれ、同一であっても異なっていてよい、アリール基、アラルキル基または炭素数が1～4なるアルキル基を、Xはエポキシ基を有する1価の有機基を表わすものとし、また、fは1～39なる整数であり、gは1～20なる整数であって、しかも、fとgとの総和は2～40なる整数の範囲内にあるものとする。】

【0192】前掲した組成式【II】で以て示されるようなポリシロキサンの中でも、とりわけ、リコート性などの面からすれば、エポキシ当量が202～約400なる範囲内のもの、あるいは、エポキシ当量が約400～約1,500程度であって、しかも、珪素原子に結合し

* 【0184】

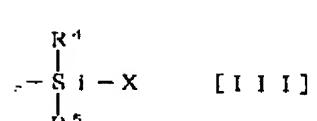
【化3】



【0185】【ただし、式中のR¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ、同一であっても異なっていてよい、アリール基、アラルキル基または炭素数が1～4なるアルキル基を、Xはエポキシ基を有する1価の有機基を表わすものとし、また、aは2～40なる整数であるものとする。】

【0186】

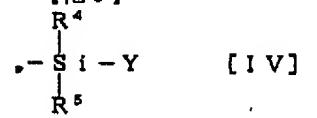
【化4】



20※あり、cは1～20なる整数であって、しかも、bとcとの総和は2～40なる整数の範囲内にあるものとする。】

【0188】

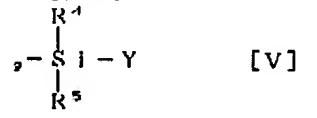
【化5】



★整数であり、eは2～20なる整数であって、しかも、dとeとの総和は3～40なる整数の範囲内にあるものとする。】

【0190】

【化6】



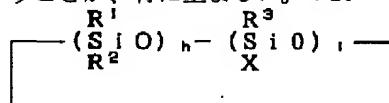
40 ている有機基である、それぞれ、R¹、R²、R³およびR⁴の合計量に占める、アリール基もしくはアラルキル基の如き、各種のアリール基含有基の割合が約10モル%以上なる形のものであることが、特に望ましい。

【0193】また、前掲した組成式【III】で示されるポリシロキサンの中でも、とりわけ、リコート性などの面からすれば、エポキシ当量が約160～約400なる範囲内のもの、あるいは、エポキシ当量が約400～約1,500程度であって、しかも、珪素原子に結合している有機基である、アリール基もしくはアラルキル基の如き、各種のアリール基含有基の割合が約10モル%以上なる形のものであることが、特に望まし

い。

【0194】さらに、前掲した組成式【IV】で示されるポリシロキサンの中でも、とりわけ、リコート性などの面からするならば、エポキシ当量が約160～約400なる範囲内のもの、あるいはエポキシ当量が約400～約1,500程度であって、しかも、珪素原子に結合している有機基である、それぞれ、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵の合計量に占める、アリール基もしくはアラルキル基の如き、各種のアリール基含有基の割合が約10モル%以上なる形のものであることが、特に望ましい。

【0195】さらにまた、前掲した組成式【V】で示されるポリシロキサンの中でも、とりわけ、リコート性などの面からすれば、エポキシ当量が約160～約400のもの、あるいはエポキシ当量が約400～約1,500程度であって、しかも、珪素原子に結合している有機基である、それぞれ、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵の合計量に占める、アリール基もしくはアラルキル基の如き、各種のアリール基含有基の割合が約10モル%以上なる形のものであることが、特に望ましい。*20



【V I】

【0200】【ただし、式中のR¹、R²およびR³は、それぞれ、同一であっても異なっていてもよい、アリール基、アラルキル基または炭素数が1～4なるアルキル基を、Xはエポキシ基を有する1価の有機基を表わすものとし、また、hは0あるいは1～4なる整数であり、iは2～6なる整数であって、しかも、hとiとの総和は3～6なる整数の範囲内にあるものとする。】

【0201】前掲した組成式【I I】～【V I】において、アリール基として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、フェニル基もしくはp-トリル基などのようなものであるし、

【0202】また、アラルキル基として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、2-フェニルエチル基もしくは1-フェニルエチル基などのようなものであるし、

【0203】あるいはエポキシ基を有する1価の有機基として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、3-グリシドキシプロピル基もしくは2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基などのようなものである。

【0204】以上に掲げたような、各種のエポキシ基を有するポリシロキサン(PS-1)、(PS-2)または(PS-3)のうちでも、硬化塗膜の、とりわけ、耐候性などの面からすれば、ポリシロキサン(PS-1)の使用が、特に望ましい。

【0205】前述したような、各種のカルボキシル基含

* 【0196】次いで、前記した、一分子当たり、2個以上のエポキシ基を有する、環状構造のポリシロキサン(PS-3)中に含まれる、珪素原子に結合した、水酸基および/または加水分解性基の数としては、通常、一分子平均で、約0.6個未満が適切であり、好ましくは、0.4個未満が適切であるし、さらに一層好ましくは、0.2個未満が適切である。

【0197】これらの珪素原子に結合した、加水分解性基および/または珪素原子に結合した、水酸基数が、一分子平均、約0.6個を超えて余りに多くなるようになると、どうしても、硬化塗膜の、とりわけ、耐アルカリ性などが低下するようになり易くなるので、あまり好ましくない。

【0198】かかるポリシロキサン(PS-3)の最も好ましいものの、より具体的なものとしては、下掲の組成式【V I】で以て示されるような、珪素原子に結合した、加水分解性基および/または珪素原子に結合した、水酸基を、一切、有しない形の化合物が挙げられる。

【0199】

【化7】

有重合体(A)、アミノ基含有重合体(D)あるいはカルボキシル基・アミノ基併有重合体(E)と、当該ポリシロキサン(B)と、化合物(C)から、本発明の硬化性樹脂組成物を調製する場合の重量配合比率としては、

【0206】成分(C)がアミノ樹脂以外の場合には、30それぞれ、成分(A)と成分(B)との固形分合計量の100重量部に対して；成分(D)と成分(B)との固形分合計量の100重量部に対して；あるいは成分(E)と成分(B)との固形分合計量の100重量部に対して、

【0207】成分(C)の固形分合計量が約1～約250重量部となるように、好ましくは、2～200重量部となるように、特に好ましくは、3～150重量部となるように、各成分を混合せしめるというようにすればよい。

【0208】成分(C)として、前述したアミノ樹脂を使用するという場合には、それぞれ、成分(A)と成分(B)との固形分合計量の100重量部；成分(D)と成分(B)との固形分合計量の100重量部に対して、

【0209】あるいは成分(E)と成分(B)との固形分合計量の100重量部に対して、アミノ樹脂の固形分量が、約1～約70重量部となるように、好ましくは、2～50重量部となるように、アミノ樹脂を配合せしめるというようにすればよい。

【0210】成分(C)として、エポキシ基もしくはシクロカーボネート基などのような、カルボキシル基もし

くはアミノ基との反応性に優れる官能基を有する化合物を使用するというような場合における当量配合比率としては、それぞれ、成分(A)、成分(D)または成分(E)中に含まれるカルボキシル基および/またはアミノ基の1当量に対して、

【0211】それぞれ、成分(B)および成分(C)中のカルボキシル基もしくはアミノ基と反応する官能基の合計量が、約0.2~約5当量なる範囲内となるよう、好ましくは、0.5~2.0当量なる範囲内となるよう、一層好ましくは、0.7~1.5当量なる範囲内となるように、此の成分(C)を配合せしめるというようにすればよい。

【0212】当該化合物(C)として、イソシアネート基もしくはブロックされたイソシアネート基などのよう、水酸基との反応性に優れる官能基を有する化合物を使用する場合における当量配合比率としては、成分(A)、成分(D)または成分(E)中に含まれる水酸基および/またはカルボキシル基をまとめての1当量に対して、

【0213】此の成分(C)中の水酸基と反応する官能基が、約0.2~約5当量なる範囲内となるよう、好ましくは、0.5~2.0当量なる範囲内となるよう、一層好ましくは、0.7~1.5当量なる範囲内となるように、成分(C)を配合せしめるというようにすればよい。

【0214】そして、とりわけ、耐候性やリコート性などの面からは、本発明の組成物の合計固形分量に占める(B)の割合を、約5~約9.5重量%なる範囲内に、好ましくは、10~90重量%なる範囲内に、一層好ましくは、15~85重量%なる範囲内に、適宜、調整せしめることが適切である。

【0215】本発明の液状硬化性樹脂組成物は、また、その応用用途に応じて、有機溶剤溶液型、有機溶剤分散型あるいは無溶剤液状型などのよう、いずれの形態としても、用いることが出来る。

【0216】本発明の液状硬化性樹脂組成物は、そのまで、クリヤー組成物として使用することも出来るし、さらに、顔料が配合された形で以て、いわゆる着色組成物として使用することも出来る。

【0217】さらには、本発明組成物には、必要に応じて、硬化触媒、レベリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤または顔料分散剤などのよう、公知慣用の各種の添加剤類などをも配合せしめることが出来る。

【0218】かかる添加剤類のうち、硬化触媒として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィンもしくはトリフェニルホスフィンの如き、各種の有機ホスフィン類；ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫、ナフテン酸亜鉛もしくはオクチル酸亜鉛の如き、各種の金属カルボキシ

ート類；

【0219】1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5(DBN)もしくは1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABC O)；

【0220】トリエチルアミンもしくはジメチルベンジルアミンの如き、各種の3級アミン類；テトラメチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、トリメチル(2-ヒドロキシプロピル)アンモニウム塩、シクロヘキシルトリメチルアンモニウム塩、テトラキス(ヒドロキシメチル)アンモニウム塩もしくはオーリフルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウム塩の如き、各種の4級アンモニウム塩類；

【0221】イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾールもしくは1,4-ジエチルイミダゾールの如き、各種のイミダゾール類；またはトリイソプロピルアルミネート(アルミニウム・トリイソプロポキサイド)もしくはテトライソプロピルチタートの如き、各種の金属アルコート類；

【0222】あるいはテトラメチルホスホニウム塩、テトラエチルホスホニウム塩、テトラブチルホスホニウム塩、テトラブチルホスホニウム塩、トリメチル(2-ヒドロキシプロピル)ホスホニウム塩、テトラフェニルホスホニウム塩もしくはベンジルトリフェニルホスホニウム塩の如き、各種の4級ホスホニウム塩類などである。

【0223】なお、前掲した4級アンモニウム塩類および4級ホスホニウム塩類における、いわゆる対アニオンとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、クロライド、プロマイド、カルボキシレートまたはハイドロキサイドなどのよう、種々のアニオンなどである。

【0224】かかる硬化触媒類の添加は、(A)成分と、(B)成分と、(C)成分とからなる組成物に対して、とりわけ、低温硬化性ないしは常温硬化性などを付与せしめるというために、特に有効であると言える。

【0225】(A)成分と、(B)成分と、(C)成分とからなる、此の形の組成物に硬化触媒類を添加するという場合には、これらの三成分の固形分合計量の1,000グラムに対して、触媒効果を有する基ないしは原子団の量が、約5~約1,000ミリモルとなるような範囲が、好ましくは、10~500ミリモルとなるような範囲が適切である。

【0226】また、前掲したような代表的な諸硬化触媒に加えて、前述したような触媒効果を発現する原子団や基などを有する、各種の重合体類などもまた、有効なる触媒として使用することが出来る。

【0227】かくして得られる、本発明の液状硬化性樹脂組成物は、(A)成分と、(B)成分と、(C)成分

とを組み合わせた場合には、大約100℃～大約250℃程度の温度範囲で以て、大約30秒間～約1時間程度の焼き付けを行なうことによって、極めて耐久性などに優れる硬化物を得ることが出来る。

【0228】これとは別に、(B)成分と(C)成分に、(D)成分あるいは(E)成分を組み合わせた場合には、アミノ基の含有量に応じて、常温硬化から焼き付け硬化に到るまでの、幅広い硬化条件の設定が可能である。

【0229】また、(A)成分と、(B)成分と、(C)成分を組み合わせた場合であっても、前掲したような硬化触媒の種類を、適宜、適切に選択して、その最適量で以て添加し配合せしめることによって、常温での硬化も可能となる。

【0230】以上のようにして得られる、本発明の液状硬化性樹脂組成物は、鉄、ステンレス・スチール、アルミニウムもしくは真鍮などのような種々の金属類または其れらの諸製品；

【0231】コンクリート、スレート、モルタルもしくはガラスなどのような種々の無機系素材類または其れらの諸製品；ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂もしくはポリメチルメタクリレートなどのような種々のプラスチック素材類または其れらの諸製品をはじめとする、

【0232】各種の対象物への塗料用として利用し、適用することが出来るし、さらには、それぞれ、接着剤としても、あるいはシーリング剤としても、利用し、適用することが出来る。

【0233】

【実施例】次に、本発明を、参考例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明することにするが、本発明は、決して、これらの例のみに限定されるものではない。以下において、部および%は、特に断りの無い限り、すべて、重量基準であるものとする。

【0234】参考例1【カルボキシル基含有重合体(A)の調製例】

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下漏斗および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、キシレンの500部およびn-ブタノールの300部を仕込んで、窒素ガスの通気下に、110℃にまで昇温した。

【0235】次いで、同温度で、メチルメタクリレート(MMA)の300部、n-ブチルメタクリレート(BMA)の372部、n-ブチルアクリレート(BA)の178部およびアクリル酸(AA)の150部と、キシレンの200部と、tert-ブチルパーオキシオクトエート(TBO)の20部およびtert-ブチルパーオキシベンゾエート(TBZ)の10部とからなる混合物を、4時間に亘って滴下した。

【0236】その後も、同温度に、15時間のあいだ保持して、不揮発分(N.V.)が50%で、かつ、数平均分子量(Mn)が6,900なる、カルボキシル基含有アクリル系重合体の溶液を得た。以下、これを重合体(A-1)と略記する。

【0237】参考例2(同上)

単量体として、ステレン(ST)の100部、MMAの200部、2-エチルヘキシルメタクリレート(EHMA)の550部およびメタクリル酸(MAA)の150部からなる混合物を使用するように変更した以外は、参考例1と同様にして重合を行なって、N.V.が50%で、かつ、Mnが6,500なる、カルボキシル基含有アクリル系重合体の溶液を得た。以下、これを重合体(A-2)と略記する。

【0238】参考例3(同上)

単量体として、シクロヘキシルメタクリレート(CHMA)の673部、BAの277部およびAAの50部からなる混合物を使用するように変更した以外は、参考例1と同様にして重合を行ない、N.V.が50%で、かつ、Mnが5,500なるカルボキシル基を有するアクリル系重合体の溶液を得た。以下、これを重合体(A-3)と略記する。

【0239】参考例4(同上)

単量体として、CHMAの623部、BAの277部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)の50部およびAAの50部よりなる混合物を使用するように変更した以外は、参考例1と同様にして重合を行なって、N.V.が50%で、かつ、Mnが5,700なるカルボキシル基を有するアクリル系重合体の溶液を得た。以下、これを重合体(A-4)と略記する。

【0240】参考例5(同上)

2リットルのステンレス製オートクレーブを、窒素ガスで置換してから、此のオートクレーブに、アジピン酸モノビニルエステル(MVA)の200部、「ペオバー9」〔オランダ国シェル社製の、分岐状(分枝状)カルボン酸のビニルエステルの商品名〕の200部およびエチルビニルエーテル(EVE)の200部と、メチルイソブチルケトン(MIBK)の667部と、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)の20部とを仕込んだ。

【0241】次いで、液化採取したクロロトリフルオロエチレン(CTFE)の480部を圧入してから密閉して、攪拌下に、60℃にまで昇温した。しかるのち、同温度で、20時間に亘る重合反応を行なって、N.V.が58.0%で、かつ、数平均分子量が21,000なる、カルボキシル基含有フルオロオレフィン系重合体の溶液を得た。以下、これを重合体(A-5)と略記する。

【0242】参考例6(同上)

温度計、脱水トラップ付き還流冷却器、攪拌機および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、トリメチロールプロパンの132部およびネオペンチルグリコールの190

部を仕込んで、窒素ガスの通気下で、150℃にまで昇温した。

【0243】次いで、ヘキサヒドロフタル酸の134部、イソフタル酸の288部、アジピン酸の253部および「カージュラ E」〔シェル社製の、分岐状(分枝状)モノカルボン酸のグリシジルエステルの商品名〕の105部と、水酸化リチウムの0.85部とを加えて、220℃にまで昇温し、さらに、同温度で、酸価が10.0となるまで、脱水縮合反応を行なった。

【0244】その後は、冷却をして、キシレンの539部を加えることによって、N. V. が6.5%で、かつ、固形分の酸価が10.0なる、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂の溶液を得た。以下、これを重合体(A-6)と略記する。

【0245】参考例7 (同上)

参考例6と同様の反応器に、やし油の300部と、水酸化ナトリウムの0.15部と、トリメチロールプロパンの132部とを仕込んで、窒素ガスの通気下で、250℃にまで昇温し、同温度に、1時間のあいだ保持することによって、エステル交換反応を行なった。

【0246】次いで、150℃に降温して、トリメチロールプロパンの77部、ペンタエリスリトールの94部、ヘキサヒドロ無水フタル酸の351部および無水フタル酸の44部と、p-tert-ブチル安息香酸の4.9部と、キシレンの40部とを加えて、160~180℃に、3時間のあいだ保持してから、220℃にまで、2時間かけて、徐々に昇温して、さらに、固形分の酸価が5.0となるまで、同温度で、2時間のあいだ、脱水縮合反応を行なった。

【0247】しかるのち、170℃に降温して、無水コハク酸の214部を加え、同温度に、3時間のあいだ保持してから冷却して、キシレンの270部と、メチルイソブチルケトンの270部とを加えて、N. V. が6.0%で、かつ、固形分の酸価が10.0なる、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂の溶液を得た。以下、これを重合体(A-7)と略記する。

【0248】参考例8 [アミノ基含有重合体(D)の調製例]

参考例1と同様の反応器に、トルエンの392部およびイソブタノールの408部を仕込んで、窒素ガスの通気下で、80℃にまで昇温した。

【0249】次いで、同温度で、STの200部、MMAの300部、BMAの200部、BAの200部および2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート(DMMA)の100部と、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)の5部およびTBOの5部と、トルエンの200部とからなる混合物を、3時間かけて滴下した。

【0250】滴下終了後も、同温度に、2時間のあいだ保持してから、さらに、AIBNの5部と、トルエンの

448部およびイソブタノールの37部とからなる混合物を、1時間をして滴下した。

【0251】さらに、同温度に、12時間のあいだ保持して、N. V. が4.0%で、かつ、Mnが11,000なる、3級アミノ基含有アクリル系重合体を得た。以下、これを重合体(D-1)と略記する。

【0252】参考例9 (同上)

単量体として、STの200部、MMAの200部、CHMAの300部、EHMAの200部およびN-(3-ジメチルアミノ)プロピルメタクリルアミドの100部を使用するように変更した以外は、参考例8と同様にして重合を行なって、N. V. が4.0%で、かつ、Mnが12,000なる、3級アミノ基含有アクリル系重合体の溶液を得た。以下、これを重合体(D-2)と略記する。

【0253】参考例10 (同上)

参考例1と同様の反応器に、トルエンの392部および酢酸n-ブチルの408部を仕込んで、窒素ガスの通気下で、80℃にまで昇温した。

【0254】次いで、同温度で、STの200部、MMAの250部、BMAの200部、BAの200部、HEMAの50部およびDMMAの100部と、AIBNの5部およびTBOの5部と、トルエンの200部とからなる混合物を、3時間かけて滴下した。

【0255】滴下終了後も、同温度に、2時間のあいだ保持してから、さらに、AIBNの5部と、トルエンの448部および酢酸n-ブチルの37部とからなる混合物を、1時間をして滴下した。

【0256】さらに、同温度に、12時間のあいだ保持して、N. V. が4.0%で、かつ、Mnが12,000なる、3級アミノ基含有アクリル系重合体を得た。以下、これを重合体(D-3)と略記する。

【0257】参考例11 (同上)

参考例5と同様の反応器内を、窒素ガスで置換してから、此の反応容器に、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルビニルエーテル(DAEVE)の100部、EVEの100部および「ペオバー9」の400部と、tert-ブチルパーオキシペラレート(TBPV)の10部と、MIBKの429部とを仕込んだ。

【0258】次いで、液化採取したヘキサフルオロプロピレンの400部を圧入し密閉してから、攪拌下に60℃にまで昇温し、同温度で、17時間に亘る重合反応を行なうことによって、N. V. が6.8%で、かつ、Mnが15,000なる、3級アミノ基含有フルオロオレフィン系重合体の溶液を得た。以下、これを重合体(D-4)と略記する。

【0259】参考例12 [カルボキシル基・アミノ基併有重合体(E)の調製例]

単量体として、STの200部、MMAの300部、BMAの200部、BAの100部、2-(N,N-ジメ

チルアミノ)エチルアクリレートの150部およびAAの50部を用いるように変更した以外は、参考例8と同様にして重合を行なって、N.V.が40%で、かつ、Mnが11,000なる、カルボキシル基と3級アミノ基とを併有するアクリル系重合体の溶液を得た。以下、これを重合体(E-1)と略記する。

【0260】参考例13(同上)

参考例1と同様の反応器に、トルエンの392部および酢酸n-ブチルの408部を仕込んで、窒素ガスの通気下で、80℃にまで昇温した。

【0261】次いで、同温度で、STの200部、MMAの300部、EHMAの350部、HEMAの70部、AAの30部およびDMMAの50部と、AIBNの5部およびTBOの5部と、トルエンの200部とからなる混合物を、3時間かけて滴下した。

【0262】滴下終了後も、同温度に、2時間のあいだ保持してから、さらに、AIBNの5部と、トルエンの448部および酢酸n-ブチルの37部とからなる混合物を、1時間をして滴下した。

【0263】さらに、同温度に、12時間のあいだ保持することによって、N.V.が40%で、かつ、Mnが12,000なる、3級アミノ基含有アクリル系重合体を得た。以下、これを重合体(E-2)と略記する。

【0264】参考例14(同上)

CTFE以外の単量体成分として、それぞれ、MVAの200部、「ベオバー9」の200部、EVEの150部およびDAEVEの50部を使用するように変更した以外は、参考例5と同様にして重合を行ない、N.V.が58%で、かつ、Mnが20,000なる、カルボキシル基・アミノ基併有フルオロオレフィン系重合体の溶液を得た。以下、これを重合体(E-3)と略記する。

【0265】参考例15【活性水素を有する基と反応する官能基を含有する化合物(C)の調製例】

【0266】参考例1と同様の反応容器に、キシレンの1,400部を仕込んで、窒素ガスの通気下に、110℃にまで昇温した。

【0267】次いで、同温度で、MMAの100部、BMAの210部、BAの184部およびGMAの506部と、TBOの60部およびTBZの12部と、キシレンの100部とからなる混合物を、5時間に亘って滴下した。

【0268】滴下終了後も、同温度に、15時間のあいだ保持することによって、N.V.が40%で、かつ、数平均分子量が2,900なる、エポキシ基を有するアクリル系重合体の溶液を得た。以下、これを化合物(C-1)と略記する。

【0269】参考例16(同上)

参考例1と同様の反応容器に、キシレンの500部およびn-ブタノールの300部を仕込んで、窒素ガスの通気下に、120℃にまで昇温した。

【0270】次いで、同温度で、MMAの200部、STの200部、BMAの300部、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチルメタクリレートの300部、AIBNの10部と、TBOの20部およびTBZの10部と、キシレンの200部とからなる混合物を、5時間に亘って滴下した。

【0271】滴下終了後も、同温度に、15時間のあいだ保持することによって、N.V.が50%で、かつ、数平均分子量が10,000なる、シクロカーボネート基を有するアクリル系重合体の溶液を得た。以下、これを化合物(C-2)と略記する。

【0272】以下に掲げる諸実施例において使用する、前記(B)成分であるエポキシ基含有ポリシロキサンの性状値ないしは特性値を、まとめて、第1表に示す。

【0273】

【表1】

第 1 表 (1)

エポキシ基含有ポリ シロキサンの名称	メー カー 名	珪素原子上における フェニル基/メチル 基のモル比
D 10-0	東レ・ダウコーニング・シリ コーン (株)	75/25
D 7-3	同 上	50/50
D 4-6	同 上	30/70
D 1-9	同 上	5/95
XC96-A4462	東芝シリコーン (株)	0/100

【0274】

* * 【表2】
第 1 表 (2)

エポキシ基含有ポリ シロキサンの名称	数 平 均 分 子 量	不 挥 发 分 (%)	固 形 分 基 準 の エポキシ当量
D 10-0	1, 530	57	494
D 7-3	1, 540	50	405
D 4-6	1, 710	56	321
D 1-9	1, 760	50	292
XC96-A4462	-	100	230

【0275】

【表3】

第 1 表 (3)

エボキシ基含有ポリ シロキサンの名称	一分子当たりの 珪素原子に結合 した、水酸基お よび／または加 水分解性基数	ポリシロキサンの固形分 1,000g当たりの珪 素原子に結合した、水酸 基および／または加水分 解性基のモル数
D 10-0	0.1個以下	0.06以下
D 7-3	同 上	同 上
D 4-6	同 上	同 上
D 1-9	同 上	同 上
XC 96-A 4462	同 上	同 上

【0276】実施例1～5ならびに比較例1および2
第2表に示すような使用比率で以て、(A)成分、
(B)成分、(C)成分、硬化触媒および添加剤を混合
せしめて得られる、それぞれのクリヤー組成物を、「ソ
ルベッソ 100」(米国エクソン社製の、芳香族炭化
水素混合物の商品名)／n-ブタノール=70／30
(重量部比)なる混合溶剤で以て、フォード・カップ#
4による粘度が20秒となるように希釈せしめることに
よって、各種のクリヤー塗料を調製した。

【0277】次いで、予め、ポリエステルーメラミン系
の塗料が塗装され、焼き付けされた鋼板上に、上述のよ

うにして調製した、それぞれのクリヤー塗料を、乾燥膜
20 厚が約30ミクロン(μm)となるように、エアースプレー塗装した。

【0278】かかるのち、第2表に示す通りの条件で以て、焼き付けを行なうことによって、各種の硬化塗膜を得た。

【0279】それぞれの塗膜について、諸性能の評価検討を行なった。それらの結果は、まとめて、同表に示す。

【0280】

【表4】

第2表(1-1)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
(A) 成 分	重合体 (A-1)	100			
	" (A-2)		100		
	" (A-3)			100	
	" (A-4)				100
(B) 成 分	D10-0		63		
	D7-3	59			
	D4-6			20	
	D1-9				20
(C) 成 分	化合物 (C-1)	22			
	" (C-2)		39		
	L-117-60			26	
	B7-887				18

【0281】《第2表の脚注》表中の各成分の配合割合は、いずれも、重量部で以て示されている。

【0282】「L-117-60」………「スーパーべ
ッカミン L-117-60」の略記であって、大日本
インキ化学工業(株)製の、n-ブチルエーテル化メラ
ミン・ホルムアルデヒド樹脂溶液の商品名であり、不揮
発分が60%なるものである。

【0283】「B7-887」……………「バーノック

B7-887-60」の略記であって、大日本インキ
化学工業(株)製の、無黄変タイプのブロック・ポリイ
ソシアネート化合物の溶液の商品名であり、不揮発分が
60%で、かつ、ブロックされたイソシアネート基含有
率が7.9%なるものである。

【0284】

【表5】

第2表(1-2)

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
配 合	硬 化	1-MIm				0.35
	触 媒	TBAAc		3.1		
割 合	添加 剤	チヌビン 900	0.44	0.53	0.38	0.35
		LS-765	0.44	0.53	0.38	0.35
硬 化 条 件			II	II	II	I
塗 膜 諸 性 能	促進耐候性 (%)	95	90	88	91	
	初期撥水性 (度)	81	80	84	86	
	耐候性試験後の撥水性	79	76	80	81	
	耐洗車傷性 (%)	90	92	94	89	

【0285】《第2表の脚注》

【0286】「1-MIm」………1-メチルイミダゾールの略記

【0287】「TBAAc」……………テトラブチルアンモニウムアセテートの略記

【0288】「チヌビン 900」……………イス国チバ・ガイギー社製の、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤の商品名である。

【0289】「LS-765」……………「サノール LS-765」の略記であって、三共(株)製の、ヒンダード・アミン系の酸化防止剤の商品名である。

【0290】表中の「硬化条件」における“I”は、「140℃で30分間の焼き付け」を表わし、もう一方の“II”の方は、「160℃で30分間の焼き付け」を表わしている。

【0291】表中の「促進耐候性」は、スガ試験機(株)製のデューパネル光コントロール・ウェザーメーターを使用して、1,500時間に及ぶ曝露を行なったのちの、60度鏡面反射率(%)なる光沢値を、未曝露時における塗膜の、同上の光沢値で以て除して、100倍した値(光沢保持率: %)で以て評価判定をし、その値を以て表示したものである。

【0292】ただし、デューパネル光コントロール・ウェザーメーターでの曝露は、下記の条件を以て1サイク

ルとし、それを繰り返し行ったというものである。

【0293】紫外線照射：70℃に8時間

【0294】加湿：40℃に4時間

【0295】表中の「初期撥水性」は、協和界面化学(株)製のCA-Z型自動接触角測定装置を使用して、それぞれの硬化塗膜上に載せた水滴と、該硬化塗膜との接触角を測定して、その接触角度で以て表示したものであり、水との接触角度で以て表示しているものである。

【0296】表中の「耐候性試験後の撥水性」は、スガ試験機(株)製のデューパネル光コントロール・ウェザーメーターを使用して、「促進耐候性」の場合と同様の条件で、1,500時間に及ぶ曝露を行なったのちの、硬化塗膜についての、水との接触角度を、上述した「初期撥水性」の場合と同様にして測定をし、その接触角度で以て表示したものである。

【0297】表中の「耐洗車傷性」は、その代用試験としての、太平洋化工業(株)製のラビング・テスターを使用して、クレンザーの水分散液(重量濃度=5%)を滲み込ませたフェルトで以て、500グラムなる重りの荷重下に、塗膜を、各別に、往復60回、ラビングしたのちの、20度鏡面反射率(%)なる光沢値を、未試験塗膜の同上の光沢値で以て除して、100倍した値(光沢保持率: %)で以て表示したものである。

【0298】

【表6】

第2表(2-1)

		実施例5	比較例1	比較例2
配 合 割 合	(A) 重合体(A-1)		100	
	〃 (A-3)			100
	〃 (A-5)	100		
	(B) 成分 XC96	11		
	(C) 成分 EX-612	3.5	17.5	5.8
	硬化触媒 1-M1m	0.73		
添加剤	チヌビン 900	0.36	0.34	0.28
	LS-765	0.36	0.34	0.28

【0299】《第2表の脚注》「XC96」…………… 20*業(株)製の、ソルビトール・ポリグリシジルエーテル……………「XC96-A4462」の略記である。 であり、エポキシ当量が170なるものである。

【0300】「EX-612」……………「デ
ナコール EX-612」の略記であって、長瀬化成工*

【0301】

【表7】

第2表(2-2)

		実施例5	比較例1	比較例2
塗 膜 諸 性 能	硬化条件	II	II	II
	促進耐候性(%)	98	65	70
	初期撥水性(度)	85	80	79
	耐候性試験後の撥水性	81	55	50
耐洗車傷性(%)		90	74	60

【0302】同表に示すような結果からも、すでに、明
かなように、本発明の組成物から得られる硬化塗膜は、
比較例1および2の場合の硬化塗膜に比して、耐候性、
耐候性試験後の撥水性ならびに耐洗車傷性に優れている
ということが、無理なく、知り得よう。

【0303】実施例6～8ならびに比較例3および4
まず、第3表に示すような使用比率で以て、(A)成分
と、顔料との混合物を、サンドミルを使用して、分散化
せしめることによって、各種の、白色のベースを調製し
た。

【0304】次いで、それぞれの白色ベースに、(B)
成分と、(C)成分と、硬化触媒とを配合せしめること
によって、あるいは「デナコール EX-612」と、
硬化触媒とを配合せしめることによって、各種の白色組

成物を調製した。

【0305】さらに、それぞれの白色組成物を、「ソル
ベツソ 100」/n-ブタノール=70/30(重量
部比)なる混合溶剤で以て、フォード・カップ#4による
粘度が25秒となるように希釈せしめることによっ
て、顔料重量濃度(PWC)が40%なる、各種の白色
塗料を調製した。

【0306】かくして得られた、それぞれの塗料を、予
め、ポリエステルーメラミン系の塗料が塗装され、焼
付けされた鋼板上に、乾燥膜厚が約30μmとなるよう
に、エアースプレー塗装し、第3表に示すような条件で
以て、焼き付けを行なって、各種の硬化塗膜を得た。

【0307】それぞれの塗膜について、諸性能を評価し
た結果を、まとめて、同表に示す。

【0308】

* * 【表8】

第3表(1-1)			実施例6	実施例7	実施例8
配成分	(A)	重合体(A-6)	100		100
		" (A-7)		100	
合成分	(B)	D7-3	94		47
		D4-6		60	
割成分	(C)	L-117-60	33		
		B7-887		28	
		EX-612			10
合	硬化触媒	1-M1m	1.32	1.10	0.99
	顔料	CR-93	88	74	66

【0309】《第3表の脚註》表中の各成分の配合割合
は、いずれも、重量部で以て示されている。

※型酸化チタンの商品名である。

【0310】「CR-93」……「タイペーク CR
-93」の略記であって、石原産業(株)製の、ルチル※

【0311】

【表9】

第3表(1-2)			実施例6	実施例7	実施例8
硬化条件(℃/分)			160/30		
塗膜諸性能	促進耐候性(%)	89	90	85	
	初期撥水性(度)	78	80	77	
	耐候性試験後の撥水性	75	76	74	
	耐洗車傷性(%)	91	87	88	

【0312】

40 【表10】

第3表(2-1)

			比較例3	比較例4
配合割合	(A) 成分	重合体(A-6)	100	
		(A-7)		100
	(C) 成分	EX-612	19.7	18.2
	硬化触媒	1-M1m	0.85	0.78
	顔料	CR-93	56	52

【0313】

* * 【表11】

第3表(2-2)

		比較例3	比較例4
硬化条件(℃/分)		160/30	
塗膜諸性能	促進耐候性(%)	68	70
	初期撥水性(度)	76	78
	耐候性試験後の撥水性	52	55
	耐洗車傷性(%)	75	73

【0314】《第3表の脚注》表中の「促進耐候性」は、サンシャイン・ウェザオメーターによる2,000時間に及ぶ曝露を行なったのちの、60度鏡面反射率(%)なる光沢値を、未曝露時における塗膜の、同上の光沢値で以て除して、100倍した値(光沢保持率：%)で以て評価判定をし、その値を以て表示したものである。

【0315】表中の「初期撥水性」および「耐洗車傷性」の評価判定は、実施例1～5ならびに比較例1および2の場合におけると同様の要領に従った。

【0316】表中の「耐候性試験後の撥水性」は、サンシャイン・ウェザオメーターを使用して、1,500時間に及ぶ曝露を行なったのちの、硬化塗膜についての、水との接触角度を、上述した「初期撥水性」の場合と同様にして測定し、その接触角度で以て表示したものである。

【0317】同表に示す結果からも、すでに、明らかなように、本発明の組成物を用いて得られる硬化塗膜は、いずれも、「デナコール EX-612」から調製された、それぞれ、比較例3および4の場合の硬化塗膜に比して、とりわけ、耐候性、耐候性試験後の撥水性ならびに耐洗車傷性などに優れるというものであることが、無理なく、知り得よう。

30

【0318】実施例9～15ならびに比較例5および6ます、第4表に示すような使用比率で以て、(D)成分または(E)成分と、顔料との混合物を、サンドミルによって分散せしめ、各種の、白色のベースを調製した。

【0319】次いで、こうした、それぞれの白色ベースに、(B)成分と、(C)成分とを配合せしめることによって、あるいは「デナコール EX-612」を配合せしめることによって、白色組成物を調製した。

40

【0320】さらに、実施例11および14の白色組成物については、キシレン/トルエン/酢酸n-ブチル/酢酸エチル/2-エトキシエチルアセテート=40/30/20/10(重量部比)なる混合溶剤で以て、そして、実施例11および14以外の白色組成物については、キシレン/トルエン/n-ブタノール/酢酸エチル/2-エトキシエチルアセテート=40/30/20/10(重量部比)なる混合溶剤で以て、フォード・カップ#4による粘度が1.7秒となるように希釈せしめることによって、PWCが35%なる、各種の白色塗料を調製した。

50

【0321】かくして得られた、それぞれの塗料を、予め、ポリエステルーメラミン系の塗料が塗装され、焼き付けされた鋼板上に、乾燥膜厚が約30μmとなるように、エアースプレー塗装し、室温に、10日間のあいだ

放置してから、各種の硬化塗膜を得た。

【0322】それぞれの塗膜について、諸性能を評価検討した結果を、まとめて、同表に示す。

* 【0323】
【表12】

*

第4表(1-1)		実施例9	実施例10	実施例11
配 合 割 合	(D) 成 分	重合体 (D-1) " (D-2) " (D-3)	100 100 100	
	(B) 成 分	D7-3 D4-6	14 9	20
	(C) 成 分	EX-612 DN-990S	1.3 DN-990S	1.2 3.7
	顔料	CR-93	26	25
				29

【0324】《第4表の脚註》表中の各成分の配合割合は、いずれも、重量部で以て示されている。

【0325】「DN-990S」……「バーノックDN-990S」の略記であつて、大日本インキ化学工業(株)製の、無黄変型ポリイソシアネート樹脂の商品名であり、不揮発分が100%で、かつ、イソシアネート

※ト基含有率が17.3%なるものである。

【0326】表中の「促進耐候性」、「初期撥水性」、「耐候性試験後の撥水性」および「耐洗車傷性」は、第3表における場合の評価と同様にして行った。

【0327】

【表13】

第4表(1-2)		実施例9	実施例10	実施例11
塗 膜 諸 性 能	促進耐候性 (%)	85	87	90
	初期撥水性 (度)	79	81	82
	耐候性試験後の撥水性	74	77	79
	耐洗車傷性 (%)	87	88	91

【0328】

40 【表14】

第4表(2-1)

		実施例12	実施例13	実施例14
割合	(D) 成 分	重合体 (D-4)	100	
	(E) 成 分	重合体 (E-1)		100
		〃 (E-2)		100
	(B) 成 分	D7-3		24
		D7-6	26	
		XC96	10	
(C) 成 分	EX-612	3.1	3.4	
	DN-990S			5.2
顔料	CR-93	44	31	31

【0329】

* * 【表15】

第4表(2-2)

		実施例12	実施例13	実施例14
塗膜諸性能	促進耐候性 (%)	95	87	90
	初期撥水性 (度)	84	82	81
	耐候性試験後の撥水性	81	79	79
	耐洗車傷性 (%)	92	87	93

【0330】

【表16】

第 4 表 (3-1)		実施例 15	比較例 5	比較例 6
配 合 割 合	(D) 成 分	重合体 (D-1)		100
	(E) 成 分	重合体 (E-1)		100
		" (E-3)	100	
	(B) 成 分	D 7-3	54	
	(C) 成 分	EX-612	4.9	4.3 11.2
顔 料		CR-93	48	24 28

【0331】

* * 【表 17】

第 4 表 (3-2)		実施例 15	比較例 5	比較例 6
塗 膜 諸 性 能	促進耐候性 (%)	94	65	60
	初期撥水性 (度)	84	79	78
	耐候性試験後の撥水性	81	59	55
	耐洗車傷性 (%)	94	65	71

【0332】同表に示す結果からも、すでに、明らかなように、本発明の組成物から得られる硬化塗膜は、いずれも、「デナコール EX-612」から調製された、それぞれ、比較例 5 および 6 の場合の硬化塗膜に比して、とりわけ、耐候性、耐候性試験後の撥水性ならびに耐洗車傷性などに優れるということが、無理なく、知り得よう。

※【0333】

【発明の効果】本発明の液状硬化性樹脂組成物は、とりわけ、耐洗車傷性などにも優れるし、加えて、曝露時の光沢保持性(耐候性)ならびに撥水性保持性などといった、いわゆる耐久性などにも優れるというものであり、特徴的には、非常に高度の耐久性を有するという、極めて実用性の高いものである。

※40

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 09 D 175/04

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

PHP

C 09 D 175/04

PHP